

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
12. Dezember 2002 (12.12.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/098982 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08L 67/04, C08K 3/00, C08J 5/18
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/05947
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
31. Mai 2002 (31.05.2002)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
101 27 314.2 6. Juni 2001 (06.06.2001) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): TRESPAPHAN GMBH [DE/DE]; Bergstrasse, 66539 Neunkirchen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ROSENBAUM, Sonja [DE/DE]; Muskatellerweg 16, 66539 Bous (DE). BUSCH, Detlef [DE/DE]; 1. Gartenreihe 16, 66740 Saarlouis (DE).
- (74) Anwalt: LUDERSCHMIDT, SCHÜLER & PARTNER; John-F.-Kennedy-Str. 4, 65189 Wiesbaden (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:  
— mit internationalem Recherchenbericht
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 02/098982 A1

(54) Title: BIODEGRADABLE BIAXIALLY DRAWN FILM WITH CONTROLLED TEAR RESISTANCE

(54) Bezeichnung: BIOLOGISCH ABBAUBARE BIAXIAL VERSTRECKTE FOLIE MIT KONTROLLIERTEM WEITERREIS-  
SVERHALTEN

(57) Abstract: The invention relates to a film with controllable tear resistant properties, comprising at least one basic layer which contains at least one polymer I from at least one hydroxycarboxylic acid, and >0.1 wt. %, in relation to the weight of the layer, of a thermoplastic polymer II which is different from polymer I, and/or inorganic additives.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Folie mit kontrollierbaren Reisseigenschaften, welche mindestens eine Basis-schicht umfaßt, welche mindestens ein Polymeres I aus mindestens einer Hydroxycarbonsäure und  $\geq 0.1$  Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Schicht, eines, von dem Polymeren I verschiedenen, thermoplastischen Polymeren II und/oder anorganische Zusatz-stoffe enthält.

Biologisch abbaubare biaxial verstreckte Folie mit kontrolliertem Weiterreißverhalten

Der Erfolg biaxial orientierter Kunststofffolien, insbesondere von Folien aus thermoplastischen Polymeren beruht im wesentlichen auf ihren hervorragenden mechanischen Festigkeitseigenschaften in Verbindung mit einem vergleichsweise geringen Gewicht, guten Sperreigenschaften und einer guten Verschweißbarkeit. Die Folie schützt das Packgut gegen schnelles Austrocknen bzw. gegen Verlust von Aromen bei sehr geringem Materialeinsatz.

Dem Bedürfnis des Verbrauchers nach einer hygienischen, optisch ansprechenden, fest verschlossenen und widerstandsfähigen Verpackung steht der Wunsch eines leichten und kontrollierbaren Öffnens entgegen. Letzteres wird von Verbrauchern bei den Verpackungen aus Polyolefinfolien zunehmend bemängelt und als Nachteil gegenüber Verpackungen aus Papier angesehen.

Uniaxial orientierte Folien, wie z.B. Bändchenware zeigen in Orientierungsrichtung eine ausgeprägt niedrige Einreißfestigkeit bzw. hohe Spleißneigung und lassen sich daher in diese Richtung problemlos kontrolliert ein- und weiterreißen. Uniaxial orientierte Folien sind jedoch für viele Gebiete nicht einsetzbar, unter anderem auf Grund mangelhafter mechanischer Festigkeiten in Querrichtung.

Der Prozeß der biaxialen Orientierung erzeugt einerseits die wünschenswerten hohe Festigkeiten (Moduli) in beiden Dimensionen; auf der anderen Seite werden dadurch aber auch prozeßbedingt die Vorzugsrichtungen partiell egalisiert. Dies hat zur Folge, daß zum Öffnen einer Folienverpackung aus biaxial orientierter Folie (z.B. Keksbeutel) zunächst eine hohe Kraft überwunden werden muß, um die Folie einzureißen. Ist die Folie jedoch einmal verletzt bzw. angerissen, so pflanzt sich ein Riß schon bei Anwendung sehr niedriger Zugkräfte unkontrollierbar fort. Diese mangelhaften Gebrauchseigenschaften einer zu hohen Einreißfestigkeit in Verbindung mit einem unkontrollierbaren Weiterreißverhalten vermindern - trotz der eingangs erwähnten Vorteile - die Akzeptanz von Folienverpackungen am

Endverbrauchermarkt.

Zur Lösung dieses Problems wurden beispielsweise in der EP 0 781 652 die Verwendung einer peelbare Schicht in Verbindung mit einem speziellen Schichtaufbau vorgeschlagen. Dadurch wird es möglich, die Folienverpackung kontrolliert dort wieder zu öffnen, wo sie ursprünglich verschlossen wurde, nämlich in der Naht. Durch diese vorgesehene Sollbruchstelle soll verhindert werden, daß sich Risse beim Öffnen unkontrolliert in der Folie fortsetzen.

Eine weitere Lösung, die vorgeschlagen wurde, ist ein mehrschichtiger Schichtaufbau mit einer Sollbruchstelle in Form einer Schicht, die eine besonders geringe mechanische Festigkeit aufweist. Beim Öffnen reißt die Folie in dieser Sollbruchstelle ein. Der Riß pflanzt sich nur in der schwachen Schicht fort. Dieses Prinzip wird sowohl bei coextrudierten Folien als auch bei mehrschichtigen Laminaten realisiert.

Eine weitere, bekannte mögliche Lösung ist der nachträgliche, mechanische Einbau einer Sollbruchstelle in Form einer Perforation oder Einkerbung oder mechanischen Schwächung mittels Laser, als ein thermisches Verfahren zum partiellen, schichtweisen Abtrag, bzw. Verdrängung infolge plastischer Verformung.

In anderen Fällen bedient man sich eines Aufreißbandes (meist Polyester), um ein kontrolliertes Öffnen der Verpackung zu ermöglichen. Diese Lösung ist sehr teuer und hat sich deshalb im Markt nicht überall durchgesetzt.

Das unkontrollierte Weiterreißverhalten von biaxial orientierten Folien ist insbesondere bei Verpackungen von Nachteil die Stückgut beinhalten. Obwohl der Verbraucher in der Regel das verpackte Gut stückweise nacheinander entnehmen möchte, fallen ihm nach dem Einreißen Kekse, Gummibärchen oder Kartoffelchips unkontrolliert entgegen. Ein ähnliches Problem tritt bei Stückgut auf, welches nicht lose, sondern geordnet verpackt ist, wie z.B. bei Zigarettenstangen, Weetabix,

Knäckebrötchen, Keksrollen und ähnliches. Diese Verpackungsarten sind besonders darauf abgestellt, daß der Verbraucher zunächst nur einzelne Stücke entnehmen und den verbleibenden Rest in der Verpackung aufbewahren möchte, um weitere Einheiten zu einem späteren Zeitpunkt zu entnehmen. Für diesen Anwendungsfall ist das unkontrollierte Weiterreißen der Folienverpackung besonders ärgerlich für den Verbraucher.

Es besteht daher seit langem ein Bedürfnis nach einem Verpackungsmaterial, welches ein kontrolliertes Aufreißverhalten zeigt und für die Hersteller von verbraucherfreundlichen Verpackungen geeignet ist.

Neben den Gebrauchseigenschaften der Verpackungsmaterialien spielt deren Entsorgung sowie die Rohstoffquellen zunehmend eine bedeutende Rolle. Recyclingsysteme entwickeln sich nur mühsam, haben eine fragliche Effektivität und sind oft nur regional, z. B. in Deutschland umgesetzt. Hinzu kommt, daß das Erdöl als das natürliche Ausgangsmaterial der thermoplastischen polyolefinischen Kunststoffe begrenzt ist. Diese Umstände führen zu der grundsätzlichen Forderung nach geeigneten Verpackungsmaterialien aus nachwachsenden Rohstoffen, die zusätzlich umweltfreundlich entsorgt werden können.

Dieses Bedürfnis hat zur Entwicklung von Polymeren geführt, deren Herstellkette mit nachwachsenden Rohstoffen beginnt. Beispiele hierfür sind Polymere und Copolymere von Milchsäuren und anderen Hydroxycarbonsäuren, im folgenden als PLA bezeichnet. Diese werden bei einer bestimmten Luftfeuchtigkeit und erhöhter Temperatur langsam hydrolysiert und letztlich zu Wasser und CO<sub>2</sub> zersetzt. Diese Polymere sind daher als abbaubare Polymere bekannt und können aus pflanzlichen, nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden. Die Herstellung von PLA erfolgt großtechnisch über die Ringöffnungspolymerisation eines cyclischen Milchsäuredimers, welches Lactid genannt wird. Entsprechende Verfahren sind im Stand der Technik bekannt und beispielsweise in US-A-1,995,970 oder US-A-2,362,511 beschrieben.

Neben den Rohstoffen an sich sind im Stand der Technik auch Folienprodukte aus PLA bekannt. US 5,443,780 beschreibt beispielsweise die Herstellung von orientierten Folien aus PLA. Das Verfahren geht aus von einer PLA-Schmelze, welche extrudiert und schnell abgekühlt wird. Anschließend kann diese Vorfolie einem uniaxialen Streckprozeß unterworfen oder sequentiell oder simultan biaxial verstreckt werden. Die Strecktemperatur liegt zwischen der Glastemperatur und der Kristallisationstemperatur des PLA. Durch die Verstreckung wird eine gesteigerte Festigkeit und ein höherer Young'scher Modul bei der Endfolie erzielt. Gegebenenfalls erfolgt nach der Verstreckung eine Thermofixierung.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, eine Folie zur Verfügung zu stellen, welche ein kontrolliertes Ein- und Weiterreißverhalten aufweist.

Diese Aufgabe wird durch eine biaxial verstreckte Folie gelöst, welche mindestens eine Basisschicht umfaßt, welche mindestens ein Polymeres I aus mindestens einer Hydroxycarbonsäure und  $\geq 0,2$  Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Schicht, eines von dem Polymeren I verschiedenen thermoplastischen Polymeren II enthält.

Des weiteren wird diese Aufgabe durch eine biaxial verstreckte Folie gelöst, welche mindestens eine Basisschicht umfaßt, welche mindestens ein Polymeres I aus mindestens einer Hydroxycarbonsäure und  $\geq 0,2$  Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Schicht, eines anorganischen Füllstoff enthält.

Weitere Lösungen der Aufgabe sind in den unabhängigen Ansprüchen angegeben. Die Verfahren, Verwendungen und Gegenstände der abhängigen Unteransprüche sind bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung.

Erfindungsgemäß umfaßt die biaxial orientierte Folie mindestens eine Basisschicht, welche mindestens ein Polymeres I aus mindestens einer Hydroxycarbonsäure und

$\geq 0,2$  Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Schicht, eines von dem Polymeren I verschiedenen thermoplastischen Polymeren II und/oder anorganische Füllstoffe enthält. Vorzugsweise enthält die Basisschicht 0,1 bis 15 Gew.-% des Polymeren II und/oder anorganische Füllstoffe, insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-% jeweils bezogen  
5 auf die Basisschicht. Im Hinblick auf die Kompostierbarkeit der Verpackung ist es vorteilhaft, den Gehalt an Polymer II möglichst gering zu halten. Für solche kompostierbaren Ausführungsformen sollte die Menge an Polymer II 0,2 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Basisschicht, betragen.

10 Es wurde gefunden, daß der Zusatz der nachstehend näher beschriebenen thermoplastischen Polymeren II und/oder der anorganischen Zusatzstoffe in der Basisschicht das Reißverhalten der biaxial verstreckten Folie aus Polyhydroxycarbonsäure deutlich verbessert. Es wurde gefunden, daß Folien aus derartigen Mischungen in der Basisschicht sehr kontrolliert aufgerissen werden  
15 können. Ohne weitere Hilfsmittel, wie mechanische Schwächung, Perforierung, oder aufgeklebte Aufreißstreifen ist es möglich die Folie entlang einer gedachten Linien in dünne Streifen zu reißen. Somit lassen sich Verpackungen aus der erfindungsgemäßen Folie so öffnen als ob ein Aufreißstreifen vorhanden wäre, ohne daß ein solcher angebracht ist.

20

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter der Basisschicht der Folie, diejenige Schicht verstanden, welche mindestens ein Polymeres I aus mindestens einer Hydroxycarbonsäure und  $\geq 0,2$  Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Schicht, eines von dem Polymeren I verschiedenen thermoplastischen Polymeren II und/oder  
25 anorganische Zusatzstoffe enthält und welche die größte Schichtdicke aufweist und mindestens 40% der Gesamtfoliendicke ausmacht. Bei einschichtigen Ausführungsformen besteht die Folie nur aus dieser Basisschicht. Bei mehrschichtigen Ausführungsformen weist die Folie zusätzliche auf dieser Basisschicht aufgebrachte Deckschichten und gegebenenfalls zusätzlich  
30 Zwischenschichten auf.

Der Begriff „Folie“ bedeutet im Sinne der vorliegenden Erfindung sowohl eine einschichtige Folie welche nur aus dieser Basisschicht besteht als auch mehrschichtige Folien, welche die Basisschicht und zusätzliche Schichten umfassen.

5

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden Polymere I aus mindestens einer Hydroxycarbonsäuren „PHC“ (Polyhydroxycarbonsäuren) genannt. Hierunter sind Homopolymere oder Mischpolymerisate zu verstehen, welche aus polymerisierten Einheiten von Hydroxycarbonsäuren aufgebaut sind. Unter den für die vorliegende Erfindung geeigneten PHC sind insbesondere Polymilchsäuren geeignet. Diese werden nachstehend als PLA (Polylactidacid) bezeichnet. Auch hier sind unter dem Begriff sowohl Homopolymere, welche nur aus Milchsäureeinheiten aufgebaut sind, als auch Mischpolymerisate zu verstehen, welche überwiegend Milchsäureeinheiten (>50%) in Verbindungen mit anderen Comonomeren, insbesondere anderen Hydroxymilchsäureeinheiten enthalten.

15

Die erfindungsgemäße Folie zeigt sowohl in einer einschichtigen Ausführungsform als auch als mehrschichtige Ausführungsform das gewünschte Weiterreißverhalten. Mehrschichtige Folien sind in der Regel aus der Basisschicht und mindestens einer Deckschicht aufgebaut. Für die Deckschichten können grundsätzlich ebenfalls die für die Basisschicht beschriebenen Mischungen aus Polymer I und II verwendet werden. Grundsätzlich können auch Deckschichten aufgebracht werden welche nur aus PHC aufgebaut sind. Gegebenenfalls ist es auch möglich modifizierte PLA Rohstoffe in der Deckschicht einzusetzen. Die Deckschicht/en ist/sind entweder auf der Oberfläche der Basisschicht oder auf der Oberfläche einer gegebenenfalls zusätzlich vorhandenen Zwischenschicht aufgebracht.

20

25

Die Basisschicht der Folie enthält im allgemeinen mindestens 80 bis 99,9 Gew.-%, vorzugsweise 85 bis 99,5 Gew.-%, insbesondere 90 bis <99,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Schicht, eines Polymeren auf Basis einer Hydroxycarbonsäure und 0,1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 5 Gew.-% eines

30

thermoplastischen Polymeren II und/oder anorganischen Zusatzstoffes, sowie gegebenenfalls zusätzlich übliche Additive in jeweils wirksamen Mengen.

Als Monomere der Polymeren auf Basis von Hydroxycarbonsäuren sind insbesondere  
5 Mono-, Di- oder Trihydroxycarbonsäuren, bzw. deren dimere cyclische Ester geeignet, worunter Milchsäure in ihrer D- oder L-Form bevorzugt ist. Ein besonders geeignetes PLA ist Polymilchsäure der Fa. Cargill Dow (NatureWorks®). Die Herstellung dieser Polymilchsäure ist im Stand der Technik bekannt und erfolgt über katalytische Ringöffnungspolymerisation von Lactid (1,4-Dioxan-3,6-dimethyl-2,5-dion), dem dimeren  
10 cyclischen Ester der Milchsäure, daher wird PLA häufig auch als Polylactid bezeichnet. In den folgenden Veröffentlichungen ist die Herstellung von PLA beschrieben US 5,208,297, US 5,247,058 oder US 5,357,035.

Bevorzugt sind Polymilchsäuren, welche ausschließlich aus Milchsäureeinheiten  
15 aufgebaut sind. Hierbei sind insbesondere PLA Homopolymere bevorzugt, welche 80-100 Gew.-% L-Milchsäureeinheiten, entsprechend 0 bis 20 Gew.-% D-Milchsäureeinheiten, enthalten. Zur Verringerung der Kristallinität können auch noch höhere Konzentrationen D-Milchsäureeinheiten enthalten sein. Gegebenenfalls kann die Polymilchsäure zusätzliche von der Milchsäure verschiedene Mono- oder Polyhydroxy-  
20 säureeinheiten als Comonomer aufweisen, beispielsweise Glycolsäureeinheiten, 3-Hydroxypropansäureeinheiten, 2,2-Dimethyl-3-hydroxypropansäureeinheiten oder höhere Homologe von Hydroxycarbonsäuren mit bis zu 5 Kohlenstoffatomen.

Bevorzugt sind Milchsäurepolymere mit einem Schmelzpunkt von 110 bis 170°C,  
25 vorzugsweise von 125 bis 165°C, und einen Schmelzflußindex (Messung DIN 53 735 bei 2,16 N Belastung und 190°C) von 1 bis 50g/10 min, vorzugsweise von 1 bis 30 g/10 min. Das Molekulargewicht des PLA liegt im allgemeinen in einem Bereich von mindestens 10.000 bis 500.000 (Zahlenmittel), vorzugsweise 50.000 bis 300.000 (Zahlenmittel). Die Glasübergangstemperatur T<sub>g</sub> liegt vorzugsweise in einem Bereich  
30 von 40 bis 100°C, vorzugsweise 40 bis 80°C.



Die thermoplastischen Polymeren II, welche der Basisschicht zugesetzt werden, verbessern das Ein- und Weiterreißverhalten der Folie gegenüber solchen Folien, welche eine Basisschicht aus PLA ohne diese thermoplastischen Polymeren aufweisen. Diese vorteilhafte Wirkung wurde insbesondere bei Mischungen aus PHC, vorzugsweise PLA und Polypropylenen, Mischungen aus PHC, vorzugsweise PLA, und Polyethylenen sowie Mischungen aus PHC, vorzugsweise PLA, und Polyestern gefunden.

Für die Mischungen geeignete Polypropylene sind Polymerisate, welche mindestens 50 Gew.-% Propyleneinheiten enthalten. Beispiele für geeignete Propylenpolymere als thermoplastisches Polymer II sind Propylenhomopolymere, Copolymere von Ethylen und Propylen oder Propylen und Butylen-1 oder Terpolymere von Ethylen und Propylen und Butylen-1 oder eine Mischung oder ein Blend aus zwei oder mehreren der genannten Homo-, Co- und Terpolymeren.

Insbesondere geeignet sind statistische Ethylen-Propylen-Copolymere mit einem Ethylengehalt von 1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 2,5 bis 10 Gew.-%, oder statistische Propylen-Butylen-1-Copolymere mit einem Butylengehalt von 2 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 4 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymeren, oder

statistische Ethylen-Propylen-Butylen-1-Terpolymere mit einem Ethylengehalt von 1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 6 Gew.-%, und einem Butylen-1-Gehalt von 2 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 4 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Terpolymeren, oder

ein Blend oder eine Mischung aus einem Ethylen-Propylen-Butylen-1-Terpolymeren und einem Propylen-Butylen-1-Copolymeren mit einem Ethylengehalt von 0,1 bis 7 Gew.-% und einem Propylengehalt von 50 bis 90 Gew.-% und einem Butylen-1-Gehalt von 10 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Blend oder der Mischung.

Die geeigneten vorstehend beschriebenen Propylen-, Co- und/oder Terpolymeren weisen im allgemeinen einen Schmelzflußindex von 1,5 bis 30 g/10 min, vorzugsweise

von 3 bis 15 g/10 min, auf. Der Schmelzpunkt liegt im Bereich von 100 bis 140 °C. Das vorstehend beschriebene Blend aus Propylen-, Co- und Terpolymeren hat einen Schmelzflußindex von 5 bis 9 g/10 min und einen Schmelzpunkt von 100 bis 150 °C. Alle vorstehend angegebenen Schmelzflußindices werden bei 230 °C und einer Kraft  
5 von 21,6 N (DIN 53 735) gemessen.

Die geeigneten Propylenhomopolymeren weisen im allgemeinen einen Schmelzflußindex von 1,5 bis 30 g/10 min, vorzugsweise von 3 bis 15 g/10 min, auf. Der Schmelzpunkt der Homopolymeren liegt im Bereich von 150 bis 170°C, vorzugsweise  
10 155 bis 165°C. Bevorzugt sind isotaktische Propylen-Homopolymere deren Isotaktizität größer 92% ist, vorzugsweise im Bereich von 94 bis 98% liegt. Der n-heptan lösliche Anteil der isotaktischen Propylenhomopolymeren beträgt weniger als 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 8 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des Homopolymeren. Alle vorstehend angegebenen Schmelzflußindices werden bei 230 °C und einer Kraft von  
15 21,6 N (DIN 53 735) gemessen.

Für die Mischung geeignete Polyethylene umfassen grundsätzlich alle Homo- oder Copolymerisate, welche überwiegend, d.h. mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise 80 bis 100 Gew.-% Ethyleneinheiten enthalten, beispielsweise LDPE, MDPE und HDPE.  
20 Beispielsweise können Polyethylene mit einer Dichte im Bereich 0,88 bis 0,93 und einem Kristallitschmelzpunkt im Bereich von 100 bis 120 °C eingesetzt werden. Der Schmelzflußindex beträgt bevorzugt 0,1 bis 10 g/10min (190/2,16). Derartige Polyethylene niedriger Dichte sind als LDPE, LLDPE oder VLPE im Stand der Technik an sich bekannt. Diese Polyethylene niedriger Dichte weisen Molekülverzweigungen mit  
25 unterschiedlich langen Seitenketten auf und werden daher auch als verzweigte Polyethylene bezeichnet.

Polyethylene hoher und mittlerer Dichte sind als Polymer II ebenfalls geeignet. Hierbei kommen ebenfalls Ethylenhomopolymerisate und Ethylencopolymerisate in Frage. Diese  
30 Polymeren haben in der Regel wenige und kurze Seitenketten und entsprechend höhere Kristallinitäten. Der Kristallisationsgrad liegt im Bereich von 50 bis 90%. Die Dichte

beträgt für MDPE  $>0,93$  bis  $0,945 \text{ g/cm}^3$ , der Schmelzflußindex (190/2,16)  $0,1$  bis  $1 \text{ g/10min}$ , der Kristallitschmelzpunkt  $110$  bis  $130^\circ\text{C}$ . Für HDPE beträgt die Dichte  $>0,945$  bis  $0,96 \text{ g/cm}^3$ , der Schmelzflußindex (190/2,16)  $0,1$  bis  $1 \text{ g/10min}$ , und der Kristallitschmelzpunkt  $130$  bis  $150^\circ\text{C}$ .

5

Als Comonomere in Polyethylenen werden im allgemeinen olefinische Monomere eingesetzt, worunter kurzkettige Olefine mit 3 bis 6 C-Atomen, insbesondere Propylen und/oder Butylen bevorzugt sind.

- 10 Die vorstehend genannten Polyethylene sind an sich im Stand der Technik bekannt und sind bereits als Komponenten in biaxial orientierten Polypropylenfolien beschrieben. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung sind HDPE besonders bevorzugt.

- 15 Geeignete thermoplastische Polyester sind die an sich bekannten aromatischen Polyester aus aromatischen Dicarbonsäuren und mehrwertigen Alkoholen. Aromatische Dicarbonsäuren sind beispielsweise Terephtalsäure, Benzoldicarbonsäure, Naphtalin-2,6-dicarbonsäure oder Isophtalsäure, mehrwertige Alkoholen sind z.B. Diethylenglykol, Triethylenglykol, Ethandiol oder Butandiole. Besonders bevorzugt sind Polyester aus Ethylenglykol oder Butylenglykol und Terephtalsäure, welche auch als PET oder PBT
- 20 bezeichnet werden.

- Darüber hinaus können vorteilhaft an sich bekannte Copolyester eingesetzt werden, welche auch als PET G bekannt sind und auf Basis drei verschiedener Monomere basieren, im allgemeinen mindestens zwei verschiedene mehrwertigen Alkohole und
- 25 eine Dicarbonsäure. Derartige Copolyester, welche für die Zwecke der vorliegenden Erfindung besonders geeignet sind, sind in der EP 0 418 836, Seite 2 Zeilen 42 bis Seite 3, Zeile 1 beschrieben. Auf diese Beschreibung wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen.

Besonders vorteilhaft werden als thermoplastisches Polymer II solche Polypropylene, Polyethylene oder Polyester ausgewählt, welche bekannterweise zur Herstellung von oder in biaxial orientierten Folie aus den genannten Polymeren eingesetzt werden.

5 In einer weiteren Ausführungsform können an Stelle der Polymeren II oder zusätzlich zu diesen Polymeren II anorganische Zusatzstoffe in der Basisschicht enthalten sein. Anorganische Zusatzstoffe umfassen im Rahmen der vorliegenden Erfindung Materialien wie z. B. Aluminiumoxid, Aluminiumsulfat, Bariumsulfat, Calciumcarbo-  
10 nat, Magnesiumcarbonat, Silicate wie Aluminiumsilicat (Kaolinton) und Magnesiumsilicat (Talkum), Siliciumdioxid und Titandioxid, worunter Calciumcarbonat, Siliciumdioxid, Titandioxid und Bariumsulfat bevorzugt eingesetzt werden. Im allgemeinen beträgt der mittlere Teilchendurchmesser der anorganischen Zusatzstoffe 0,1 bis 6 µm, vorzugsweise 1,0 bis 5 µm. Diese anorganischen Zusatzstoffe sind an sich im Stand der Technik bekannt und werden beispielsweise  
15 in Polypropylenfolien als weiß oder bunt einfärbende Pigmente oder vakuoleninitierende Füllstoffe verwendet. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde keine Bildung von Vakuolen durch diese anorganischen Zusatzstoffe in einer Polymermatrix aus PLA beobachtet. Überraschenderweise tragen aber diese Substanzen in der Polymermatrix aus PLA zu dem guten und kontrollierbarem  
20 Reißverhalten der Folie bei.

Zusätzlich zu den genannten Polymeren I und II oder den anorganischen Zusatzstoffen kann die Basisschicht übliche Additive wie Neutralisationsmittel, Stabilisatoren, Antistatika, und/oder Gleitmittel in jeweils wirksamen Mengen enthalten.

25 Die Folie umfaßt gegebenenfalls eine oder beidseitig Deckschicht/en aus Polyhydroxycarbonsäuren, welche auf der Basisschicht oder auf zusätzlichen Zwischenschichten, aufgebracht ist/sind. Die Deckschicht/en enthält/enthalten im allgemeinen 85 bis 100 Gew.-% Polyhydroxysäuren, vorzugsweise 90 bis <100Gew.-%  
30 Polyhydroxysäuren und 0 bis 15 Gew.%, bzw. >0 bis 10 Gew.-%, üblicher Additive., jeweils bezogen auf das Gewicht der Deckschicht/en.

Beispiele für geeignete Polyhydroxysäuren der Deckschicht/en sind Polymilchsäuren, welche ausschließlich aus Milchsäureeinheiten aufgebaut sind. Hierbei sind insbesondere PLA-Polymere bevorzugt, welche 80-100 Gew.-% L-Milchsäureeinheiten, entsprechend 0 bis 20 Gew.-% D-Milchsäureeinheiten, enthalten. Zur Verringerung der Kristallinität können auch noch höhere Konzentrationen D-Milchsäureeinheiten als Comonomer enthalten sein. Gegebenenfalls kann die Polymilchsäure zusätzliche von der Milchsäure verschiedene Polyhydroxysäureeinheiten als Comonomer wie für die Basisschicht beschrieben aufweisen.

Für die Deckschicht/en sind Milchsäurepolymere mit einem Schmelzpunkt von 110 bis 170°C, vorzugsweise von 125 bis 165°C, und einen Schmelzflußindex (Messung DIN 53 735 bei 2,16 N Belastung und 190°C) von 1 bis 50 g/10 min, vorzugsweise von 1 bis 30 g/10 min bevorzugt. Das Molekulargewicht des PLA liegt in einem Bereich von mindestens 10.000 bis 500.000 (Zahlenmittel), vorzugsweise 50.000 bis 300.000 (Zahlenmittel). Die Glasübergangstemperatur T<sub>g</sub> liegt in einem Bereich von 40 bis 100°C, vorzugsweise 40 bis 80°C.

In einer weiteren Ausführungsform kann/können die Deckschicht/en auch aus den vorstehend für die Basisschicht beschriebenen Mischungen aus Polymeren I auf Basis von Hydroxycarbonsäure und thermoplastischen Polymeren II und/oder anorganischen Zusatzstoffen aufgebaut sein. Grundsätzlich sind alle vorstehend für die Basisschicht beschriebene Mischungen aus Polymer I und II und/oder anorganischen Zusatzstoffen auch für die Deckschicht geeignet.

Gegebenenfalls können der/den Deckschicht/en die vorstehend für die Basisschicht beschriebenen Additive wie Antistatika, Neutralisationsmittel, Gleitmittel und/oder Stabilisatoren, sowie gegebenenfalls zusätzlich Antiblockmittel zugesetzt werden.

Die Dicke der Deckschicht/en ist größer als 0,1 µm und liegt vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 5µm, insbesondere 0,5 bis 3 µm, wobei beidseitige Deckschichten gleich

oder verschieden dick sein können. Die Gesamtdicke der erfindungsgemäßen Folie kann variieren und beträgt vorzugsweise 5 bis 80  $\mu\text{m}$ , insbesondere 8 bis 50  $\mu\text{m}$ , wobei die Basisschicht bei mehrschichtigen Ausführungsformen etwa 40 bis 98 % der Gesamtfoliendicke ausmacht. Für besonders umweltfreundliche Verpackungen ist es  
5 bevorzugt besonders dünne Folien mit einer Dicke von 5 bis 20  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 5 – 15  $\mu\text{m}$  einzusetzen. Überraschenderweise zeigen die Folie mit dieser Dicke noch das gewünschte Reißverhalten.

Die einschichtige oder mehrschichtige biaxial orientierte Folie wird nach dem an sich  
10 bekannten Stenterverfahren hergestellt werden. Im Rahmen dieses Verfahrens werden die den einzelnen Schichten der Folie entsprechenden Schmelzen durch eine Flachdüse extrudiert oder coextrudiert, die so erhaltene Folie zur Verfestigung auf einer oder mehreren Walze/n abgezogen, die Folie anschließend gestreckt (orientiert), die gestreckte Folie thermofixiert.

15 Eine biaxiale Streckung (Orientierung) wird sequentiell durchgeführt, wobei die aufeinanderfolgende biaxiale Streckung, bei der zuerst längs (in Maschinenrichtung) und dann quer (senkrecht zur Maschinenrichtung) gestreckt wird, bevorzugt ist. Es wurde gefunden, daß eine simultane Verstreckung in beide Richtung leicht zu Rissen in  
20 der Folie bis hin zu Abreißen führt. Daher ist ein Simultanverfahren oder Blasverfahren zur Herstellung der Folie im allgemeinen nicht geeignet. Die weitere Beschreibung der Folienherstellung erfolgt am Beispiel einer Flachfolienextrusion mit anschließender sequentialer Streckung.

25 Hierbei wird wie beim Extrusionsverfahren üblich das Polymere bzw. die Polymermischung der einzelnen Schichten in einem Extruder komprimiert und verflüssigt, wobei die gegebenenfalls zugesetzten Additive bereits im Polymer bzw. in der Polymermischung enthalten sein können. Gegebenfalls können die thermoplastischen Polymeren II und/oder die anorganischen Zusatzstoffe als Masterbatch in die  
30 Basisschicht eingearbeitet werden. Diese Masterbatche basieren auf PLA und enthält thermoplastisches Polymer wie PP, PE oder PET oder die anorganischen Zusatzstoffe

in einer Konzentration von 5 bis 40 Gew.-% bezogen auf das Batch. In einer weiteren Ausführungsform des Verfahrens werden die Komponenten der Mischung in den entsprechenden Konzentrationen in einem separaten Granulierungsschritt mittels Schmelzeextrusion vermischt werden.

5

Die Schmelze/n werden dann durch eine Flachdüse (Breitschlitzdüse) gepreßt, und die ausgepreßte Folie wird auf einer oder mehreren Abzugswalzen bei einer Temperatur von 10 bis 100°C, vorzugsweise 20 bis 60°C, abgezogen, wobei sie abkühlt und sich verfestigt.

10

Die so erhaltene Folie wird dann längs und quer zur Extrusionsrichtung gestreckt, was zu einer Orientierung der Molekülketten führt. Das Längsstrecken wird man vorzugsweise bei einer Temperatur von 50 bis 150°C zweckmäßigerweise mit Hilfe zweier entsprechend dem angestrebten Streckverhältnis verschieden schnell laufender Walzen durchführen und das Querstrecken vorzugsweise bei einer Temperatur von 50 bis 150°C mit Hilfe eines entsprechenden Kluppenrahmens. Die Längsstreckverhältnisse liegen im Bereich von 1,5 bis 6 vorzugsweise 2 bis 5. Die Querstreckverhältnisse liegen im Bereich von 3 bis 10, vorzugsweise 4 bis 7. Es wurde gefunden, daß der Zusatz von thermoplastischem Polymer II und/oder anorganischen Zusatzstoffen die Anwendung höhere Längs- und Querstreckverhältnisse im Vergleich zu einer PLA Folie ohne derartige Zusätze ermöglicht.

15

An die Streckung der Folie schließt sich ihre Thermofixierung (Wärmebehandlung) an, wobei die Folie etwa 0,1 bis 10 s lang bei einer Temperatur von 60 bis 150°C gehalten wird. Anschließend wird die Folie in üblicher Weise mit einer Aufwickleinrichtung aufgewickelt.

25

Die Erfindung wird nachstehend an Hand von Ausführungsbeispielen erläutert

30 Beispiel 1:

Es wurde durch Extrusion und anschließende stufenweise Orientierung in Längs- und Querrichtung eine einschichtige Folie mit einer Dicke von 15 µm hergestellt. Die Schicht war zu ca. 99 % aus einer Polymilchsäure mit einem Schmelzpunkt von 135°C und einem Schmelzflußindex von ca. 3 g/10min und einer Glasatemperatur von um 60 °C aufgebaut, zu ca. 1 % aus einem Propylenhomopolymeren (Handelsname Escorene PP4352F1) und enthielt Stabilisatoren und Neutralisationsmittel in üblichen Mengen. Die Herstellbedingungen in den einzelnen Verfahrensschritten waren:

10	Extrusion:	Temperaturen	Basisschicht:	195 °C
		Temperatur der Abzugswalze:		50 °C
	Längsstreckung:	Temperatur:		68 °C
		Längsstreckverhältnis:		4,0
	Querstreckung:	Temperatur:		88 °C
		Querstreckverhältnis (effektiv):		5,5
15	Fixierung:	Temperatur:		100 °C
		Konvergenz:		5 %

#### Beispiel 2:

Es wurde durch Extrusion und anschließende stufenweise Orientierung in Längs- und Querrichtung wie in Beispiel 1 beschrieben eine einschichtige Folie mit einer Dicke von 15 µm hergestellt. Abweichend zu Beispiel 1 war die Schicht war zu ca. 99 % aus einer Polymilchsäure mit einem Schmelzpunkt von 135°C und einem Schmelzflußindex von ca. 3 g/10min und einer Glasatemperatur von um 60 °C aufgebaut, zu ca. 1 % aus einem Polyethylen (Handelsname LDPE PG 7004, hergestellt von der Firma Dow) und enthielt Stabilisatoren und Neutralisationsmittel in üblichen Mengen.

#### Beispiel 3:

Es wurde durch Extrusion und anschließende stufenweise Orientierung in Längs- und Querrichtung wie in Beispiel 1 beschrieben eine einschichtige Folie mit einer Dicke von 15 µm hergestellt. Abweichend zu Beispiel 1 war die Schicht war zu ca.



99 % aus einer Polymilchsäure mit einem Schmelzpunkt von 135°C und einem Schmelzflußindex von ca. 3 g/10min und einer Glasterperatur von um 60 °C aufgebaut, zu ca. 1 % aus einem Polyester (Estar PETG6763, hergestellt von der Firma Eastman) und enthielt Stabilisatoren und Neutralisationsmittel in üblichen Mengen.

#### Beispiel 4

Es wurde durch Coextrusion und anschließende stufenweise Orientierung in Längs- und Querrichtung eine dreischichtige Folie mit symmetrischem Aufbau mit einer Gesamtdicke von 20 µm hergestellt. Die Deckschichten hatten eine Dicke von jeweils 1,5 µm. Die Basisschicht war wie in Beispiel 1 beschrieben zu ca. 99 % aus einer Polymilchsäure mit einem Schmelzpunkt von 135°C und einem Schmelzflußindex von ca. 3 g/10min und einer Glasterperatur von um 60 °C aufgebaut, zu ca. 1 % aus einem Polypropylen (Handelsname Escorene PP4352F1) und enthielt Stabilisatoren und Neutralisationsmittel in üblichen Mengen. Die Deckschichten waren zu ca. 99 % aus einer Polymilchsäure mit einem Schmelzpunkt von 135°C und einem Schmelzflußindex von ca. 3 g/10min und einer Glasterperatur von um 60 °C aufgebaut, zu ca. 1 % aus einem Polypropylen (Handelsname Escorene PP4352F1) und enthielten Stabilisatoren und Neutralisationsmittel sowie Gleitmittel und Antistatika in üblichen Mengen.

Die Herstellbedingungen in den einzelnen Verfahrensschritten waren:

Extrusion:	Temperaturen	Basisschicht:	195 °C
		Deckschichten:	175 °C
Längsstreckung:	Temperatur der Abzugswalze:		50 °C
	Temperatur:		68 °C
Querstreckung:	Längsstreckverhältnis:		3
	Temperatur:		85 °C
	Querstreckverhältnis (effektiv):		5,5
Fixierung:	Temperatur:		75 °C
	Konvergenz:		5 %

**Beispiel 5:**

Es wurde durch Coextrusion und anschließende stufenweise Orientierung in Längs- und Querrichtung eine dreischichtige Folie mit symmetrischem Aufbau mit einer Gesamtdicke von 20 µm hergestellt. Die Deckschichten hatten eine Dicke von jeweils 1,5 µm. Die Basisschicht war zu ca. 99 % aus einer Polymilchsäure mit einem Schmelzpunkt von 135°C und einem Schmelzflußindex von ca. 3 g/10min und einer Glasktemperatur von um 60 °C aufgebaut, zu ca. 0,5 % aus einem Polypropylen (Handelsname Escorene PP4352F1) und zu ca. 0,5 % aus einem Polyester (Handelsname Eatar PETG6763, hergestellt von der Firma Eastman) und enthielt Stabilisatoren und Neutralisationsmittel sowie Gleitmittel und Antistatika in üblichen Mengen.

Die Herstellbedingungen in den einzelnen Verfahrensschritten waren:

15	Extrusion:	Temperaturen	Basisschicht:	195 °C
			Deckschichten:	175 °C
		Temperatur der Abzugswalze:		50 °C
	Längsstreckung:	Temperatur:		68 °C
		Längsstreckverhältnis:		3
20	Querstreckung:	Temperatur:		85 °C
		Querstreckverhältnis (effektiv):		5,5
	Fixierung:	Temperatur:		75 °C
		Konvergenz:		5 %

## Patentansprüche

1. Biaxial verstreckte Folie, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie mindestens eine Basisschicht umfaßt, welche mindestens ein Polymeres I aus mindestens  
5 einer Hydroxycarbonsäure und  $\geq 0,1$  Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Schicht, eines, von dem Polymeren I verschiedenen, thermoplastischen Polymeren II und/oder anorganische Zusatzstoffe enthält.
2. Folie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymere I eine  
10 Polymilchsäure ist.
3. Folie nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymere I eine Polymilchsäure ist, welche 80 – 100 Gew.-% L-Milchsäureeinheiten und  
0 bis 20 Gew.-% D-Milchsäureeinheiten oder andere  
15 Polyhydroxycarbonsäureeinheiten aufweist.
4. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das thermoplastische Polymere II ein Propylenpolymer, Polyethylenpolymer oder ein Polyester ist.  
20
5. Folie nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Propylenpolymer ein Propylenhomopolymer oder Propylencopolymer und das, Polyethylen ein HDPE, ein LDPE oder ein MDPE ist und der Polyester ein PET oder ein PBT ist.  
25
6. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Basisschicht das polymere I in einer Menge 85 bis 99,9 Gew.-%, vorzugsweise 90 bis 99,5 Gew.-% und das polymere II und/oder die anorganischen Zusatzstoffe in einer Menge von 0,1 bis 15 Gew.-%  
30 vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-% jeweils bezogen auf die Schicht, enthält.

7. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die biaxial orientierte Folie eine Dicke von 5 bis 80 µm, vorzugsweise 5 bis 20 µm aufweist.
- 5 8. Verwendung einer biaxial gestreckten Folie nach einem der Ansprüche zur Herstellung einer Verpackung mit kontrolliertem Weiterreißverhalten.
9. Faden oder Bändchen hergestellt aus einer Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 7.
- 10 10. Verwendung eines Fadens oder Bändchens nach Anspruch 10 als Aufreißfaden oder Aufreißband .

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 02/05947

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C08L67/04 C08K3/00 C08J5/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08L C08K C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 510 998 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 28 October 1992 (1992-10-28) claims 1-10; table 4 ---	1-3,7
X	EP 0 748 846 A (CAMELOT TECHNOLOGIES INC) 18 December 1996 (1996-12-18) claims 1-3,9,20 ---	1-6
X	WO 92 04412 A (DU PONT) 19 March 1992 (1992-03-19) claims 1-25,28-30 -----	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 September 2002

Date of mailing of the international search report

25/09/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Decocker, L

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/05947

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0510998	A	28-10-1992	DE 69213304 D1	10-10-1996
			DE 69213304 T2	06-03-1997
			EP 0510998 A2	28-10-1992
			JP 3167411 B2	21-05-2001
			JP 5247245 A	24-09-1993
			US 5405887 A	11-04-1995
			US 5340646 A	23-08-1994
-----				
EP 0748846	A	18-12-1996	EP 0748846 A2	18-12-1996
			CA 2067451 A1	29-10-1993
			EP 0515203 A2	25-11-1992
-----				
WO 9204412	A	19-03-1992	AU 8616991 A	30-03-1992
			CA 2090977 A1	12-03-1992
			DE 69114140 D1	30-11-1995
			DE 69114140 T2	30-05-1996
			EP 0548225 A1	30-06-1993
			IE 913194 A1	11-03-1992
			JP 6500818 T	27-01-1994
			MX 9101007 A1	04-05-1992
			WO 9204412 A1	19-03-1992
			US 6027677 A	22-02-2000
-----				

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen  
PCT/EP 02/05947

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 7 C08L67/04 C08K3/00 C08J5/18		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08L C08K C08J		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 510 998 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 28. Oktober 1992 (1992-10-28) Ansprüche 1-10; Tabelle 4 ---	1-3,7
X	EP 0 748 846 A (CAMELOT TECHNOLOGIES INC) 18. Dezember 1996 (1996-12-18) Ansprüche 1-3,9,20 ---	1-6
X	WO 92 04412 A (DU PONT) 19. März 1992 (1992-03-19) Ansprüche 1-25,28-30 -----	1-7
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 6. September 2002		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 25/09/2002
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Decocker, L

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

nationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/05947

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0510998	A	28-10-1992	DE	69213304 D1	10-10-1996
			DE	69213304 T2	06-03-1997
			EP	0510998 A2	28-10-1992
			JP	3167411 B2	21-05-2001
			JP	5247245 A	24-09-1993
			US	5405887 A	11-04-1995
			US	5340646 A	23-08-1994
-----					
EP 0748846	A	18-12-1996	EP	0748846 A2	18-12-1996
			CA	2067451 A1	29-10-1993
			EP	0515203 A2	25-11-1992
-----					
WO 9204412	A	19-03-1992	AU	8616991 A	30-03-1992
			CA	2090977 A1	12-03-1992
			DE	69114140 D1	30-11-1995
			DE	69114140 T2	30-05-1996
			EP	0548225 A1	30-06-1993
			IE	913194 A1	11-03-1992
			JP	6500818 T	27-01-1994
			MX	9101007 A1	04-05-1992
			WO	9204412 A1	19-03-1992
			US	6027677 A	22-02-2000
-----					